

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 893 430 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.01.1999 Patentblatt 1999/04

(51) Int. Cl.⁶: C07C 209/26, C07D 295/023

(21) Anmeldenummer: 98113686.4

(22) Anmeldetag: 22.07.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 23.07.1997 DE 19731745

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Kneuper, Hein-Josef, Dr.
68163 Mannheim (DE)

• Lebkücher, Rolf Dr.
68165 Mannheim (DE)
• Neuhauser, Horst, Dr.
67373 Dudenhofen (DE)
• Henne, Andreas, Dr.
67433 Neustadt (DE)
• Becker, Rainer, Dr.
67098 Bad Dürkheim (DE)

(74) Vertreter:
Isenbruck, Günter, Dr. et al
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-
Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-Isenbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen

(57) In einem Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von Aminen und aliphatischen Aldehyden in Gegenwart von freiem Wasserstoff an einem Festbettkatalysator in einem Reaktor, in dem Amine und Aldehyde nach Zuführung in getrennten Strömen im Katalysatorbett gemischt werden, wird nur der Aldehydstrom oder nur der Aminstrom bei der Zuführung vorgeheizt.

EP 0 893 430 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen.

Die Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von Aminen mit Aldehyden zu Alkanolaminen, die anschließend zu Alkylaminen hydriert werden, ist bekannt. In der US 3,249,613 ist beispielsweise die Umsetzung von Piperazin mit Formaldehyd zu 1,4-Piperazindimethanol beschrieben, wobei anschließend das 1,4-Piperazindimethanol zu 1,4-Dimethylpiperazin unter Verwendung eines metallischen Hydrierungskatalysators hydriert wird. Entsprechende Umsetzungen sind in der DE-A-25 31 060 beschrieben.

Vorteilhaft ist eine kontinuierliche Verfahrensführung bei der Herstellung der Alkylamine. Ein Vermischen von eingesetzten Aminen und Aldehyden führt jedoch zur Bildung von polymeren Kondensationsprodukten, die in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich sind, siehe W. T. Forsee, Jr. C. B. Pollard, J. Am. Chem. Soc. 57, 1935, 2363 bis 2364. Eine Umsetzung und Hydrierung des polymeren Kondensationsproduktes ist nicht möglich. Daher wurde versucht, durch spezielle Verfahrensweisen dieses Problem zu umgehen.

Auch ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Methylaminen aus Aminen, Formaldehyd und Wasserstoff ist bekannt. In der EP-A-0 297 295 ist ein entsprechendes Verfahren beschrieben, bei dem Amine, Formaldehyd und Wasserstoff unter Druck und erhöhter Temperatur in einem Festbettkatalysator in flüssiger Phase in einem Schritt zu Methylaminen umgesetzt werden. Es werden insbesondere N,N-Dimethyl-n-octylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylpiperazin und N,N-Dimethyldiglykolamin auf diese Weise hergestellt.

Um die Zersetzung des Katalysators zu verhindern, wird gemäß EP-A-0 297 295 der Wassergehalt des im Reaktor vorliegenden Gemisches begrenzt. Die Summe der Wasseranteile der zugeführten Ströme soll einen Wert von 50 Gew.-% nicht übersteigen. Insbesondere soll der Wassergehalt der Formaldehydlösung 7 bis 15 Gew.-% betragen. Zudem wird es als entscheidend herausgestellt, daß Aminstrom und Formaldehydstrom voneinander getrennt auf eine vorgegebene Temperatur aufgeheizt werden, indem sie über eigene Leitungen geführt und erwärmt werden, bevor die Reaktion durchgeführt wird.

Nachteil des Verfahrens ist der hohe apparative Aufwand für die getrennte Vorheizung der Reaktionsteilnehmer und die Notwendigkeit des Verwendens einer konzentrierten Formaldehydlösung. Üblicherweise wird Formaldehyd als etwa 30 Gew.-%ige Lösung in Wasser gehandelt. Eine Aufkonzentrierung des Formaldehydgehalts vor der Umsetzung führt zu erhöhtem Aufwand und hohen Kosten des Verfahrens.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Alkylaminen, das die vorstehenden Nachteile vermeidet und insbesondere bei vereinfachtem technischem Aufbau

wirtschaftlich durchführbar ist. Als Ausgangsstoffe sollen handelsübliche Produkte einsetzbar sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von Aminen und aliphatischen Aldehyden in Gegenwart von freiem Wasserstoff an einem Festbettkatalysator in einem Reaktor, in dem Amine und Aldehyde nach Zuführung in getrennten Strömen im Katalysatorbett gemischt werden, wobei nur der Aldehydstrom oder nur der Aminstrom bei der Zuführung vorgeheizt wird.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß Alkylamine durch Umsetzung von Aminen und aliphatischen Aldehyden in Gegenwart von freiem Wasserstoff kontinuierlich hergestellt werden können, wenn lediglich einer der Ströme für die Reaktanden bei der Zuführung vorgeheizt wird. Zudem ist das Verfahren auch unter Verwendung von wasserhaltigen Reaktanden durchführbar, wobei der Wassergehalt hoch sein kann. Dies führt nicht zu einer Schädigung des eingesetzten Festbettkatalysators.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann beispielsweise handelsüblicher Formaldehyd eingesetzt werden, der in der Regel als 30 bis 40 Gew.-%ige Lösung in Wasser vertrieben wird. Eine bei bekannten Verfahren benötigte Aufkonzentrierung des Formaldehyds kann entfallen. Zudem kann die zur Herstellung der Alkylamine verwendete Apparatur vereinfacht werden, indem nur ein Reaktandenstrom vorgeheizt werden muß. Da das Verfahren in der Regel unter Hochdruckbedingungen durchgeführt wird, müssen die zum Vorheizen eingesetzten Wärmetauscher den Hochdruckbedingungen genügen. Derartige Wärmetauscher sind kostspielig.

Erfindungsgemäß eingesetzte Amine weisen vorzugsweise mindestens eine sekundäre Aminogruppe auf. Besonders bevorzugt handelt es sich um sekundäre Amine mit 1 bis 3 Aminogruppen. Beispiele geeigneter Amine sind Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, Piperazin, 1-Methylpiperazin. Insbesondere wird Piperazin im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Die eingesetzten Amine können ohne Zusatz von Lösungsmitteln oder in Form von Lösungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden keine Alkohole als Lösungsmittel eingesetzt. Gegebenenfalls können Alkohole in geringen Mengen aus den eingesetzten Aldehyden gebildet werden. Es liegen vorzugsweise insgesamt keine Alkohole im Reaktionssystem vor. Besonders bevorzugt werden die Amine als wäßrige Lösungen eingesetzt. Beispielsweise wird Piperazin als 30 bis 80 Gew.-%ige Lösung in Wasser eingesetzt. Insbesondere beträgt die Piperazin-Konzentration etwa 60 bis 70 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß eingesetzten aliphatischen Aldehyde können eine oder mehrere Aldehydfunktionen aufweisen. Vorzugsweise handelt es sich um Mono- oder Dialdehyde, insbesondere um Monoaldehyde. Die Aldehyde weisen dabei vorzugsweise 1 bis 10, beson-

ders bevorzugt 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome auf. Speziell bevorzugt wird Formaldehyd eingesetzt.

Die Aldehyde werden ebenfalls vorzugsweise als wäßrige Lösungen eingesetzt. Dabei beträgt der Wasseranteil in der Aldehydlösung zwischen 50 und 90, vorzugsweise zwischen 50 und 80, insbesondere zwischen 60 und 80, speziell zwischen 65 und 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

Die Umsetzung der Amine mit den aliphatischen Aldehyden führt zu einer Alkylsubstitution am Stickstoffatom, wobei der eingeführte Alkylrest eine Anzahl an Kohlenstoffatomen aufweist, die der Anzahl an Kohlenstoffatomen im Aldehyd entspricht. Bei der Verwendung von Formaldehyd wird somit eine Methylierung durchgeführt. Vorzugsweise werden die bevorzugt eingesetzten sekundären Amine peralkyliert beziehungsweise permethyliert. Somit wird das speziell bevorzugte Piperazin zu 1,4-Dimethylpiperazin umgesetzt.

Dabei sollte der Anteil an monoalkylierten Verbindungen, speziell N-Methylpiperazin, möglichst gering gehalten werden.

Die dem Reaktor zugeführten Reaktandenströme können einen hohen Wasseranteil aufweisen, ohne daß es zu einer Schädigung des Reaktors oder Katalysators kommt. Beispielsweise kann die Summe der Wasseranteile der dem Reaktor zugeführten Ströme der Amin- und Aldehydlösungen zwischen 50 und 80, vorzugsweise zwischen 50 und 70, insbesondere zwischen 55 und 70, speziell zwischen 60 und 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ströme, betragen.

Das Molverhältnis der bevorzugten Reaktanden Piperazin und Formaldehyd beträgt vorzugsweise 1 : 1,0 bis 1 : 5, besonders bevorzugt 1 : 1,5 bis 1 : 3, insbesondere 1 : 2 bis 1 : 2,7.

Die Umsetzung wird an einem Festbettkatalysator durchgeführt. Dabei können alle geeigneten Festbettkatalysatoren eingesetzt werden. Vorzugsweise ist der Festbettkatalysator ein trägerfreier Katalysator, der in oxidischer Form mindestens 60 Gew.-% CoO und 10 bis 30 Gew.-% CuO, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, enthält, wobei bis zu einem Drittel der Menge des CoO durch NiO ersetzt sein kann.

Der Katalysator kann dabei in geringeren Mengen noch weitere Stoffe enthalten, beispielsweise Chrom, Aluminium, Silber, Alkali- und/oder Erdalkalimetalle oder deren Verbindungen, Vanadium, Wolfram, Bor oder deren Verbindungen, Edelmetalle der Platinreihe, Phosphorsäure und besonders bevorzugt Mangan und Molybdän oder deren Verbindungen. Außerdem kann der Katalysator geringe Mengen an gewöhnlich als Trägerstoffe eingesetzten Substanzen enthalten, ohne daß der Charakter des Vollkontaktes verloren geht. Ein besonders bevorzugter Katalysator enthält in der oxidischen Form CoO, CuO, Mn_3O_4 und MoO_3 . Insbesondere besteht er im wesentlichen (mehr als 90 Gew.-%) oder vollständig aus diesen Inhaltsstoffen. Ein insbesondere bevorzugter Katalysator weist etwa die fol-

gende Zusammensetzung auf: 60 % bis 70 % CoO, 15 % bis 25 % CuO, 5 % bis 10 % Mn_3O_4 und 0 % bis 0 % MoO_3 . Die Prozentangaben sind dabei jeweils Gew.-%.

Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in DE-A-26 18 580 beschrieben. Auch Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren sind in dieser Druckschrift beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 60 bis 200°C, besonders bevorzugt 80 bis 160°C durchgeführt. Dabei beträgt der Gesamtdruck vorzugsweise 10 bis 700, besonders bevorzugt 100 bis 300 bar.

Der verwendete Reaktor ist dabei vorzugsweise ein Rohrreaktor, der beispielsweise in Sumpf- oder Rieselfahrweise betrieben werden kann. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird dabei vorzugsweise die wäßrige Piperazinslösung durch einen Wärmetauscher auf eine Temperatur von etwa 100°C erhitzt und bei dieser Temperatur in den Rohrreaktor geführt. Die wäßrige Formaldehydlösung wird ohne vorheriges Aufheizen ebenfalls in den Rohrreaktor geführt, wobei die Zuführung im Katalysatorbett endet. Hierdurch wird sichergestellt, daß eine Vermischung der Reaktanden erst im Katalysatorbett erfolgt. Es ist auch möglich, den Reaktor anders aufzubauen, solange sicher gestellt ist, daß keine nennenswerte Durchmischung der Amine und Aldehyde vor dem Kontakt mit dem Katalysator erfolgt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können Umsätze von mehr als 99,9 % und Selektivitäten von mehr als 99,8 % erreicht werden, wobei der Rückstand weniger als 0,5 Gew.-% ausmacht.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Vergleichsbeispiel V1

Eine 60 Gew.-%ige Lösung von Piperazin in Wasser und eine 30 Gew.-%ige Lösung von Formaldehyd in Wasser wurden bei Raumtemperatur vermischt. Es bildete sich ein weißer Feststoff, der in keinem gängigen Lösungsmittel löslich war.

Beispiel 1

Ein Rohrreaktor wurde mit 2 getrennten Zulaufleitungen so ausgerüstet, daß er in Rieselfahrweise betrieben werden konnte. Die Zulaufleitung für Formaldehyd wurde dabei bis auf das Katalysatorbett geführt. Der Piperazin/Wasser-Zulauf wurde vor dem Erreichen des Katalysatorbettes auf eine Temperatur von etwa 100°C vorgeheizt. Der eingesetzte Katalysator wies etwa folgende Zusammensetzung auf (in Gew.-%): 65 % CoO, 20 % CuO, 10 % Mn_3O_4 , 5 % MoO_3 . Die Umsetzung wurde bei einer Temperatur von 100°C und einem Wasserstoffdruck von 200 bar durchgeführt. Dabei betrug die Katalysatorbelastung 0,12 l/h, bezogen auf Piperazin. Das Molverhältnis von Piperazin zu Formaldehyd betrug 1 : 2,3. Der Rohrreaktor konnte für

mehr als 12 Tage ohne Auftreten einer Verstopfung betrieben werden. Umsatz und Selektivität betrugen jeweils mehr als 99,8 %, wobei weniger als 0,5 Gew.-% Rückstand erhalten wurden. Eine Schädigung oder Desaktivierung des Katalysators konnte nicht festgestellt werden.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde die Formaldehydzuführung in Höhe des Reaktorkopfes abgetrennt und beide Zuläufe an gegenüberliegenden Seiten der Reaktorwand auf das Katalysatorbett geführt. Der Reaktor konnte für mehr als 4 Tage mit dem gleichen Ergebnis wie in Beispiel 1 angegeben betrieben werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von Aminen und aliphatischen Aldehyden in Gegenwart von freiem Wasserstoff an einem Festbettkatalysator in einem Reaktor, in dem Amine und Aldehyde nach Zuführung in getrennten Strömen im Katalysatorbett gemischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß nur der Aldehydstrom oder nur der Aminstrom bei der Zuführung vorgeheizt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Aminstrom, nicht jedoch der Aldehydstrom vorgeheizt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Amine und/oder Aldehyde als wäßrige Lösungen eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung des Aldehyds zwischen 50 und 90 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Wasseranteile der dem Reaktor zugeführten Ströme der Amin- und Aldehydlösungen zwischen 50 und 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ströme, beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Festbettkatalysator ein trägerfreier Katalysator ist, der in oxidischer Form mindestens 60 Gew.-% CoO und 10 bis 30 Gew.-% CuO, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, enthält, wobei bis zu ein Drittel der Menge des CoO durch NiO ersetzt sein kann.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein sekundäres Amin mit 1 bis 3 Aminogruppen ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin Piperazin ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Aldehyd Formaldehyd ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung zu peralkylierten Aminen führt.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 893 430 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
05.04.2000 Patentblatt 2000/14

(51) Int. Cl.⁷: **C07C 209/26**, C07D 295/023,
C07D 295/02

(43) Veröffentlichungstag A2:
27.01.1999 Patentblatt 1999/04

(21) Anmeldenummer: 98113686.4

(22) Anmeldetag: 22.07.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 23.07.1997 DE 19731745

(71) Anmelder:
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Kneuper, Hein-Josef, Dr.
68163 Mannheim (DE)**

- **Lebkücher, Rolf Dr.
68165 Mannheim (DE)**
- **Neuhauser, Horst, Dr.
67373 Dudenhofen (DE)**
- **Henne, Andreas, Dr.
67433 Neustadt (DE)**
- **Becker, Rainer, Dr.
67098 Bad Dürkheim (DE)**

(74) Vertreter:
**Isenbruck, Günter, Dr. et al
Patent- und Rechtsanwälte,
Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-
Isenbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)**

(54) Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen

(57) In einem Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von Aminen und aliphatischen Aldehyden in Gegenwart von freiem Wasserstoff an einem Festbettkatalysator in einem Reaktor, in dem Amine und Aldehyde nach Zuführung in getrennten Strömen im Katalysatorbett gemischt werden, wird nur der Aldehydstrom oder nur der Aminstrom bei der Zuführung vorgeheizt.

EP 0 893 430 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 3686

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	FR 2 349 565 A (BASF AG) 25. November 1977 (1977-11-25) * Seite 4, Zeile 7 - Zeile 25 * * Seite 4, Zeile 26 - Zeile 27 * * Seite 4, Zeile 34 - Zeile 36 * * Seite 5, Zeile 24 * * Seite 6, Zeile 31 - Zeile 36 *	1-3,7-10	C07C209/26 C07D295/023 C07D295/02
D	& DE 26 18 580 A (BASF AG) 10. November 1977 (1977-11-10) ---		
D,Y	EP 0 297 295 A (HOECHST AG) 4. Januar 1989 (1989-01-04) * Seite 3, Zeile 44 * * Seite 4, Zeile 15 - Zeile 30 * * Beispiel 3 *	1-3,7-10	
D,A	US 3 249 613 A (S.P. BURNS AND P. H. MOSS) 3. Mai 1966 (1966-05-03) * Seite 1, Spalte 1, Absatz 3 * * Seite 1, Spalte 2, Absatz 1 *	1-10	
A	EP 0 492 771 A (TEXACO CHEMICAL) 1. Juli 1992 (1992-07-01) * Seite 2, Zeile 49 - Seite 3, Zeile 1 * * Seite 3, Zeile 40 - Zeile 49 *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C07C C07D
A	EP 0 435 072 A (HOECHST AG) 3. Juli 1991 (1991-07-03) * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 3 * * Seite 3, Zeile 45 - Zeile 48 * * Seite 4, Zeile 14 - Zeile 17 *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 11. Februar 2000	Prüfer O'Sullivan, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (Pd/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 3686

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-02-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2349565 A	25-11-1977	DE 2618580 A	10-11-1977
		BE 853861 A	24-10-1977
EP 0297295 A	04-01-1989	DE 3721539 A	12-01-1989
		CA 1303615 A	16-06-1992
		DE 3875531 A	03-12-1992
		JP 1070442 A	15-03-1989
		JP 2545445 B	16-10-1996
		US 4952734 A	28-08-1990
US 3249613 A	03-05-1966	KEINE	
EP 0492771 A	01-07-1992	US 5091585 A	25-02-1992
		CA 2056785 A	22-06-1992
		JP 4295448 A	20-10-1992
EP 0435072 A	03-07-1991	DE 3942793 A	27-06-1991
		AT 104950 T	15-05-1994
		AU 634007 B	11-02-1993
		AU 6837390 A	27-06-1991
		CA 2032362 A	24-06-1991
		DE 59005529 D	01-06-1994
		ES 2055855 T	01-09-1994
		JP 2038060 C	28-03-1996
		JP 6219993 A	09-08-1994
		JP 7072159 B	02-08-1995
		KR 9405957 B	25-06-1994

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY